

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開昭59-68101

(43) 公開日 昭和59年(1984)4月18日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01B 1/22

H05K 1/09

H05K 3/18

審査請求 *

(全4頁)

(21) 出願番号 特願昭57-179289

(22) 出願日 昭和57年(1982)10月12日

(71) 出願人 999999999

株式会社村田製作所

*

(72) 発明者 *

*

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

(2)

特開昭59-68101

1

2

【特許請求の範囲】

(1) 銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットとを有機質ワニスに混練してなることを特徴とする導電性ペースト。

(2) 前記低融点ガラスフリットはアルミナを含む硼硅酸鉛系ガラスフリットからなる特許請求の範囲第(1)項記載の導電性ペースト。

(3) 前記低融点ガラスフリットは次の組成からなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の導電性ペースト。

PbO 50～78重量%

SiO₂ 15～40重量%

B₂O₃ 1～4重量%

Al₂O₃ 3重量%以下

10

(4) 前記低融点ガラスフリットは次の組成からなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の導電性ペースト。

PbO 50～78重量%

SiO₂ 15～40重量%

B₂O₃ 1～4重量%

Al₂O₃ 3重量%以下

20

TiO₂、Na₂O、およびK₂Oのうち少なくとも1種がそれぞれ3重量%以下

(5) 導電ペーストを構成するうち固形成分の銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットの混合比(重量%)は75:25～95:5の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項～第(4)項記載の導電性ペースト。

(6) 導電性ペーストのうち、銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットからなる固形成分と有機質ワニスとの混合比(重量%)は90:10～45:55からなる特許請求の範囲第(1)項記載の導電性ペースト。

30

(7) 導電性ペーストのうち、銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットからなる固形成分に対し、酸化第1銅または酸化第2銅のいずれか一方または双方が3重量%以下添加含有されている特許請求の範囲第(1)項記載の導電性ペースト。

(3)

特開昭59-68101

3

4

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59-68101

⑫ Int. Cl.⁷
 H 01 B 1/22
 H 05 K 1/09
 3/18

識別記号

庁内整理番号
 8222-5E
 6465-5F
 7216-5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月18日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 導電性ペースト

長岡京市天神二丁目26番10号株
 式会社村田製作所内

⑯ 特 願 昭57-179289
 ⑯ 出 願 昭57(1982)10月12日
 ⑯ 発 明 者 狩野東彦
 長岡京市天神二丁目26番10号株
 式会社村田製作所内
 ⑯ 発 明 者 東吉正

⑯ 発 明 者 笠次徹
 長岡京市天神二丁目26番10号株
 式会社村田製作所内
 ⑯ 出 願 人 株式会社村田製作所
 長岡京市天神2丁目26番10号

明 細 書

1 発明の名称

導電性ペースト

2 特許請求の範囲

(1) 銀粉と耐腐性を有する低融点ガラスフリットとを有機質ワニスに混練してなることを特徴とする導電性ペースト。

(2) 前記低融点ガラスフリットはアルミナを含む碱金属系ガラスフリットからなる特許請求の範囲第(1)項記載の導電性ペースト。

(3) 前記低融点ガラスフリットは次の組成からなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の導電性ペースト。

PhO 50~75重量%
 SiO₂ 15~40重量%
 B₂O₃ 1~4重量%
 Al₂O₃ 5重量%以下

(4) 前記低融点ガラスフリットは次の組成からなる特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の導電性ペースト。

PhO 50~75重量%
 SiO₂ 15~40重量%
 B₂O₃ 1~4重量%
 Al₂O₃ 5重量%以下
 TiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgOのうち少なくとも1種がそれぞれ3重量%以下

(5) 導電ペーストを構成するうち固形成分の銀粉と耐腐性を有する低融点ガラスフリットの混合比(重量%)は75:25~95:5の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項~第(4)項記載の導電性ペースト。

(6) 導電性ペーストのうち、銀粉と耐腐性を有する低融点ガラスフリットからなる固形成分と有機質ワニスとの混合比(重量%)は90:10~45:55からなる特許請求の範囲第(1)項記載の導電性ペースト。

(7) 導電性ペーストのうち、銀粉と耐腐性を有する低融点ガラスフリットからなる固形成分に対し、酸化第1期または酸化第2期のいずれか一方または双方が5重量%以下添加含有されている特許請求の範囲第(1)項~第(6)項記載の導電性ペースト。

(4)

特開昭59-68101

5

6

次の範囲第(1)項記載の導電性ペースト。

3. 発明の詳細な説明

この発明は低価で焼付けが行え、電解メッキなどに十分耐えることができ、さらに大きな接合強度が得られる導電性ペーストに関するものである。

低価で焼付けできる銀系の導電性ペーストは、セラミックコンデンサを代換とするセラミック電子部品の電極として、あるいは自動車のリアウィンドの加熱ヒータなどにその用途を有している。そして、焼付け処理することによって得られた導電性被膜はその表面を保護する目的でメッキ処理に付与されることがある。これは、そのまゝの状態では導電性被膜の表面に半田付けを行うと、銀が半田中に拡散してしまい、いわゆる半田喰われが発生し、基板との接合強度が劣化したり、断線を生じたりすることがあるためである。また導電性被膜の耐腐食性が弱く、酸化や硫化などにより導電性や接合強度などの特性劣化が生じることがあり、これを防止するためである。従来には、Cuの電解メッキ層やさらにその上にNiの電解メッキ層を

特開昭59-68101(2)

形成したり、あるいはNiの電解メッキ層を形成し、さらにその上にCu、Pd-Niなどの電解メッキ層を形成している。

また、銀系の焼付けタイプの導電性被膜では、比抵抗が $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値のものを得ることが困難であり、たとえばCuの電解メッキ層を表面に形成し、さらに必要に応じてNiの電解メッキ層を形成することが行われている。

しかしながら、電解メッキ層を形成する段階で、通常強酸性メッキ液を使用した場合、導電性被膜に含まれるガラスフリットが酸で溶出する現象が見られた。また導電性被膜の上に電解メッキ層が形成する段階で発生する水素により、ガラスフリットが層死されることになり、基板と導電性被膜の接合強度が大幅に低下するという現象が見られた。

これに対処する方法として、次に述べるような手段が採られることが考えられる。

① Ag、Pd、Niなどの貴金属は添加する

② AgとFe、Pd、Niなどの合金粉末を用いる

③ 導電性被膜の膜厚を $1.5 \mu\text{m}$ 以上にする

④ Agを添加するかAgとAuの合金粉末を用いるなどである。

しかし、①、②の方法では導電性被膜の比抵抗を上昇させることになり、③、④の方法ではコストアップを招くことになる。

このほか、メッキ層のpHを5以上と中性に近いものにする方法もあるが、メッキ液組成の管理が難しいという問題があった。

したがって、この発明は上記した従来の導電性ペーストが有していた欠点を解消することを目的とする。

すなわち、この発明の主旨とするところは、銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットとを有機バインダーに混合してなることを特徴とする導電性ペーストである。

導電性ペーストに含まれる銀粉としては、厚膜用焼付けペーストとして平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のもの、粉に平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。

この導電性ペーストにおいて、固形成分である

銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットの混合比(重量比)は75:25~95:5の範囲にあることを要する。

この混合比に限定した理由は次のとおりである。すなわち、銀粉が75重量%未満で、ガラスフリットが25重量%を超えると、焼き付けて得られた導電性被膜の比抵抗が $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高くなり、膜に附する接合強度が飽和値を示すようになる。一方、銀粉が95重量%を超え、ガラスフリットが5重量%未満になると、焼き付けた導電性被膜と基板との接合強度のパラッキが著しく大きくなり、安定した十分な接合強度が得られなくなる。

また、銀粉と耐酸性を有する低融点ガラスフリットからなる固形成分と有機バインダーとの混合比(重量比)は90:10~45:55の範囲で選ばれる。

この混合比の範囲に選んだ理由は次のとおりである。すなわち、有機バインダーは固形成分をスクリーン印刷が可能となるようにペースト状とす

(5)

特開昭59-68101

7

8

るものであり、たとえばセロローズをセロソルプに溶解させたものを用いるが、有機質成分が10重量多未済になると、塗布、焼付後に良好な導電性ペーストが得られなくなり、また55重量多を超えると導電性特性が $\rho=$ 以下と悪くなり、導電法や耐腐性が悪くなる。

さらにまた、この発明にかかる導電性ペーストは耐腐性を有する低融点ガラスフリットを含有するが、具体的にはアルミナを含む珪酸塩系ガラスフリットが好適である。

アルミナを含む珪酸塩系ガラスフリットの実施例としては次のような組成がある。

PbO	50~70重量多
B ₂ O ₃	15~40重量多
SiO ₂	1~4重量多
Al ₂ O ₃	3重量多以下

また必要に応じて、TiO₂、Na₂OおよびK₂Oのうち少なくとも1種をそれぞれ3重量多以下の範囲で上記ガラスフリット組成に混合されることも許される。

また耐腐性が低下することになる。

以下この発明を実施例に従って詳述する。

実施例1

平均粒径2 μ mの珪粉、ガラスフリットおよび有機質ワニス各原料をそれぞれ第1表に示す組成比率になるように混合してペーストを作成した。

第1表中ガラスフリットは次の各組成A、Bのものを用いた。

A:	PbO 67重量多、B ₂ O ₃ 30重量多、 SiO ₂ 2重量多、Al ₂ O ₃ 1重量多
B:	PbO 65重量多、B ₂ O ₃ 30重量多、 SiO ₂ 2重量多、Al ₂ O ₃ 0.5重量多、 TiO ₂ 0.5重量多、Na ₂ O 1重量多、 K ₂ O 1重量多

このペーストをガラス基板表面に印刷し、次いで600℃の温度にて5分間焼付けた。焼付後、導電性材料の抵抗値を測定した。引き続き抵抗値が2 Ω になるように珪酸塩系を用いて銅の電解メッキを施し、さらにその上に珪酸ニッケル層を用いてニッケルの電解メッキを施し、端子を半

特開昭59-68101(3)

このアルミナを含む珪酸塩系ガラスフリットを上記した組成範囲に限定した理由は次のとおりである。

PbOが50重量多未満では低融で焼付可能な組成とはならず、70重量多を超えると耐腐性が得られなくなる。

SiO₂が15重量多未満になると耐腐性が得られなくなり、40重量多を超えると低融で焼付可能な組成にならなくなる。

Na₂Oが1重量多未満ではPbO、B₂O₃、Al₂O₃のガラス化を妨げ、結晶化してしまい、4重量多を超えると耐腐性が大幅に低下してしまう。

Al₂O₃が3重量多を超えると低融で焼付可能な組成にならなくなる。

また、TiO₂、Na₂O、およびK₂Oのうち少なくとも1種をそれぞれ3重量多以下の範囲で混合するが、TiO₂が5重量多を超えると、融点が高くなり、またNa₂Oが5重量多を超えると、耐腐性が悪くなり、さらにK₂Oが3重量多を超えると、粘度が高くなり、焼着強度が低下することになり、

焼付けして焼着強度を測定し、その結果を第1表に合せて示した。

抵抗値は概0.3 Ω 、長さ300mmの面積にかけると、また焼着強度は20 kg/cm^2 以上が実用的な値である。

なお、第1表中※印はこの発明範囲外のものであり、それ以下はこの発明範囲内のものである。

第 1 表

試料 番号	珪粉	固形成分(重量%)		有機質 ワニス (重量%)	抵抗値 (Ω)	焼着強度 (kg/cm^2)
		ガラスフリット	珪酸			
1-1	79	21(A)	50	50	20	>40
1-2	82	18(A)	60	40	16	35
1-3	82	18(B)	60	40	16	87
1-4	92	8(A)	85	15	3	35
1-5	92	8(B)	80	20	45	20
1-6※	82	18(A)	75	5	〜ペーストが	付かない
1-7※	82	10(A)	40	60	55	10
1-8※	98	2(B)	80	20	25	<5
1-9※	65	55(B)	80	20	80	15

(6)

特開昭59-68101

9

10

第1表から明らかなように、固形成分である炭粉とガラスフリットの混合比（重量比）が75：25～95：5の範囲で、固形成分と有機質ワニスとの混合比（重量比）が90：10～45：55の範囲において、導電性が良好で、しかも電解メッキを施しても溶解強度が大きい導電性被膜が得られている。

試料番号1-1の溶解強度は40kg/cm以上の値を示しているが、これは40kg/cmを越えるとガラス基板が破損して測定が不可能であることを意味する。

実施例2

平均粒径2μmの炭粉63重量部、ガラスフリット12重量部からなる固形成分75重量部と有機質ワニス25重量部を混合し、ペーストを作成した。

上記ガラスフリットは第2表の比率に調整した組成のものを用いた。

基板としてセラミック基板を用い、そのうち実施例1と同様にセラミック基板の上に導電性被膜を形成し、電解メッキを施したのち溶解強度を測

特開昭59-68101(4)

定してその結果を第2表に併せて示した。なか、抵抗値は電付後の導電性被膜で12μm厚、メッキ後で2μmのレベルに合わせたため、各試料の抵抗値は示さなかつた。

第2表中星印を付したものはこの発明範囲外のものであり、それ以外は発明範囲内のものである。

第2表

試料 番号	ガラスフリット（重量部）							溶解強度 (kg/cm)
	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	
2-1	60	35	4	2	-	-	-	>100
2-2	70	25	2	3	-	-	-	70
2-3	75	20	4	1	-	-	-	60
2-4	45	45	6	4	-	-	-	10
2-5	85	12	3	2	-	-	-	15
2-6	40	35	8	2	2	-	-	>100
2-7	7	7	7	7	-	2	-	75
2-8	7	7	7	7	7	7	2	>100
2-9	70	25	2	3	2	2	-	70
2-10	7	7	7	7	-	2	2	80
2-11	7	7	7	7	2	2	2	75
2-12	75	20	4	1	5	4	2	25
2-13	7	7	7	7	-	-	5	20
2-14	7	7	7	7	5	-	-	20

第2表から明らかなように、ガラスフリットが所定範囲にある導電性ペーストは実施例1と同様電解メッキを施しても良好な溶解強度を有する導電性被膜が得られている。

実施例3

実施例2における試料番号2-2、試料番号2-7のものを用い、これら各ペーストに酸化銅1類(Cu₂O)、酸化銅2類(CuO)を第3表に示す比率にて添加、含有した。

得られたペーストを実施例1と同様にガラス基板の上に導電性被膜を形成し、電解メッキ後の溶解強度を測定してその結果を第3表に併せて示した。

第3表

試料 番号	添加物（重量部）		溶解強度 (kg/cm)
	Cu ₂ O	CuO	
3-1	2	-	38
3-2	1	1	35
3-3	-	2	38
3-4	1	1	>40
3-5	4	-	22
3-6	-	4	25

第3表中、試料番号3-1、3-2、3-5は実施例2の試料番号2-2のペーストにCu₂O、CuOを添加したもの、試料番号3-3、3-4、3-6は実施例2の試料番号2-7のペーストにCu₂O、CuOを添加したものである。このうち、試料番号3-5、3-6は発明範囲外のものであり、それ以外は発明範囲内のものである。

第3表から明らかなように、Cu₂O、CuOを添加することによって溶解強度をさらに向上させることができる。

以上の各実施例から明らかなようにこの発明によれば、導電性が良好で、溶解強度が大きく、しかも電解メッキを施しても耐食性を有する導電性被膜が得られるペーストを形成することができる。

特許出願人

株式会社 村田製作所